



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Organizacion CSA Ltda

EXPEDIENTES DE INDUSTRIA Y COMERCIO
INVENTARIO

PATENTE

SC

OK
BalmeS

ACION

21. EXPEDIENTE No.

2000 - 32798

54. TITULO

Proceso para la (co)polimerizacion
en fase Gaseosa de Olefinas en un reactor de lecho
fluidificado

31. CLASIFICACION INTERNACIONAL

COEF 4/42

71. SOLICITANTE

BP chemicals limited

DOMICILIO

Londres Inglaterra

72. APODERADO

Lilia Maria Rodriguez D'Aleman

22. SANTA FE DE BOGOTA, D.C.

Mayo 8, 2000

INVENTORES:

1) GACEM BENAZOUZZ

**RESIDENCE LE CHAMBORD, BAT D, IMPASSE DES COMMANDANTS MANDINE, 13500
MARTIGUES, FRANCIA**

2) LAURENT COUPIER

**RESIDENCE LES AMPHORES, BAT LE CALAO, AVENUE GENERAL LECLERC, 13960
SAUSSET LES PINS, FRANCIA**

3) FREDERIC ROBERT MARIE MICHEL MORTEROL

N°. 10 CLOS GINOUEZ, AVENUE DE LA COTE BLEUE, 13960 SAUSSET LES PINS, FRANCIA

4) RENAUD VIGUIER

5 RUE DES BOURDONS, 13117 LAVERA, FRANCIA

5) MICHEL CAMOIN

162 RUE DES BERGERS, 13110 PORT DE BOUC, FRANCIA

6) JEAN-PIERRE ISNARD

LOTISSEMENT LE THOLON, AVENUE ALLENDE, 13500 MORTIGUES, FRANCIA

7) JOHN PAUL McNALLY

**CHEMIN DU GOUR DE FERRIER, QUARTIER LE SAFRE, 13109 SAMIANE COLLONGUE,
FRANCIA**

23

RESUMEN CON EL OBJETO Y LA FINALIDAD DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona con un proceso para la (co)polimerización en fase gaseosa de olefinas en un reactor de lecho fluidificado utilizando un catalizador de metaloceno, cuyo proceso se caracteriza porque la polimerización se lleva a cabo en presencia de un aditivo auxiliar para el proceso.

ANEXOS DE LA SOLICITUD

- | | |
|---|-------------------------------------|
| Certificado de Existencia y Representación Legal cuando el solicitante sea Persona Jurídica | ☒ |
| Poderes debidamente otorgados, o mención de su protocolización ante la S.I.C. 16736 | ☒ |
| Recibo de la tasa respectiva | ☒ |
| Si se reivindica prioridad, el certificado respectivo (copia legalizada) | ☐ |
| Traducción oficial | ☐ |
| Capítulo descriptivo | ☒ |
| Dibujos, planos necesarios | ☐ |
| Capítulo reivindicatorio | ☒ |
| Tarjeta archivo propietario según formato | ☒ |
| Tarjeta archivo temático según formato | ☒ |
| acto para resumen o para publicación según formato | ☒ |
| Arte final 12 x 12 cms | ☐ |

**SOLICITO LA CONCESION DE LA PATENTE DE INVENCION Y DECLARO QUE LA INVENCION ES
NUEVA Y DE MI PROPIEDAD**



FIRMA DEL APODERADO

C.C. 41.654.882

TP N° 20824 CSJ

RESUPF332



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

NIT : 800176089-2

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 00032798 00000000

Folios: 31

Fecha (AMD): 2000-05-08 15:48:18

Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 25,602
FECHA : ABRIL 24 DE 2000

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	SUCURSAL	CUENTA	No. PAGO	Vr. PAGO
CLARKE MODET Y CO. COLOMB	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	BOGOTA	050-00024-9	785829	5,642,000.00

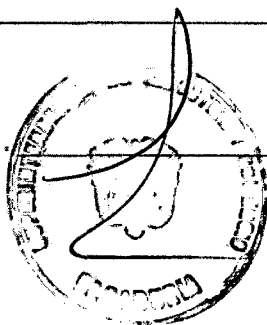
***** CONCEPTO *****

ANT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	608,000.00
	TOTAL :	\$ 608,000.00

SON: SEISCIENTOS OCHO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE N°.



Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5 y 10
Conmutador: 334 12 21
Fax: 281 31 25
Santa Fe de Bogotá, D.C., Colombia

PROCESO PARA LA (CO)POLIMERIZACION EN FASE GASEOSA DE OLEFINAS EN UN REACTOR DE LECHO FLUIDIFICADO

La presente invención se relaciona con un proceso para la (co)polimerización en fase gaseosa de olefinas en un reactor de lecho fluidificado usando un catalizador de metaloceno.

La presente invención se relaciona también con un proceso para evitar la formación de suciedad durante la (co)polimerización en fase gaseosa de olefinas en un reactor de lecho fluidificado utilizando un catalizador de metaloceno.

La presente invención se relaciona igualmente con un proceso para mejorar la capacidad de flujo de los polímeros y las características de fluidificación durante la (co)polimerización en fase gaseosa de olefinas en un reactor de lecho fluidificado utilizando un catalizador de metaloceno.

Los procesos para la co-polimerización de olefinas en fase gaseosa son ya bien conocidos en la técnica. Dichos procesos pueden ser realizados, por ejemplo, introduciendo el monómero y comonómero gaseosos en un lecho agitado y/o fluidificado por gas que comprende poliolefina y un catalizador para la polimerización.

En la polimerización de olefinas en lecho fluidificado por gas, la polimerización se efectúa en un reactor de lecho fluidificado en donde se mantiene un lecho de partículas poliméricas en estado fluidificado por medio de una corriente gaseosa ascendente que comprende el monómero de reacción gaseoso. El inicio de dicha polimerización utiliza generalmente un lecho de partículas poliméricas similar al polímero que se desea producir. En el transcurso de la polimerización, se genera polímero nuevo por la polimerización catalítica del monómero y el producto polímero se extrae para mantener el lecho en un volumen más o menos constante. Un proceso de buena reputación industrial utiliza una rejilla de fluidificación para distribuir el gas fluidificante en el lecho y para actuar como soporte para este último cuando se interrumpe el suministro de gas. El polímero producido se extrae generalmente del reactor por vía de un conducto de descarga dispuesto en la porción inferior del reactor, cerca de la rejilla de fluidificación. El lecho fluidificado consiste en un lecho de partículas poliméricas en crecimiento. Este lecho se mantiene en estado fluidificado mediante el flujo ascendente continuo de un gas fluidificante desde la base del reactor.

La polimerización de olefinas es una reacción exotérmica y, por tanto, es necesario proporcionar medios para enfriar el lecho y disipar así el calor de polimerización. En ausencia de dicho enfriamiento, el lecho aumentaría de temperatura y, por ejemplo, el catalizador llegaría a ser inactivo o bien el lecho comenzaría a fundirse. En la polimerización de olefinas en lecho fluidificado, el método preferido para disipar el calor de polimerización consiste en suministrar al reactor de polimerización un gas, el gas fluidificante, que se encuentra a una temperatura más baja que la temperatura de polimerización deseada, pasar el gas a través del lecho fluidificado para extraer el calor de polimerización, separar el gas del reactor y enfriarlo mediante su paso a través de un intercambiador de calor externo y reciclarlo al lecho. La temperatura del gas de reciclaje se puede ajustar en el intercambiador de calor para mantener el lecho fluidificado a la temperatura de polimerización deseada. En este método de polimerización de alfa-olefinas, el gas de reciclaje comprende generalmente las olefinas monómeras y comonómeras, opcionalmente junto, por ejemplo, con un gas diluyente inerte tal como nitrógeno, o un agente de transferencia de cadenas gaseoso tal como hidrógeno. Así, el gas de reciclaje sirve para suministrar el monómero al lecho, para fluidificar el lecho y para mantener el lecho a la temperatura deseada. Los monómeros consumidos por la reacción de polimerización son reemplazados normalmente añadiendo gas o líquido de reposición a la zona de polimerización o circuito de reacción.

Igualmente, es bien sabido que se pueden utilizar convenientemente catalizadores de

metalocenos para la (co)polimerización de olefinas. En particular, se ha informado de que los catalizadores de metalocenos pueden ser utilizados ahora con éxito en procesos de polimerización en suspensión o en fase líquida en plantas industriales. Desafortunadamente esto no es el caso para el proceso en fase gaseosa en donde siguen existiendo muchos problemas. Por ejemplo, los catalizadores de metalocenos tienen tendencia a formar suciedad en el proceso de polimerización en fase gaseosa. Al parecer una fluidificación no uniforme así como una pobre transferencia de calor en el proceso de polimerización son fenómenos que se dan frecuentemente en fase gaseosa cuando se utilizan catalizadores de metalocenos. La explicación de ello podría ser que las partículas poliméricas de metalocenos tienen una mayor tendencia a adherirse entre sí o a las paredes del reactor y a continuar polimerizando y con frecuencia se funden entre sí y forman trozos pequeños de tales partículas, lo cual puede ser perjudicial para un proceso continuo, en particular para un proceso en lecho fluidificado. Otro problema relacionado con el uso de catalizadores de metalocenos en un proceso en lecho fluidificado reside en el perfil cinético de actividad muy particular exhibido por este catalizador; realmente, en la bibliografía al respecto se ha informado de que el perfil cinético de la actividad de los metalocenos es el responsable de la mayoría de los problemas de polimerización a resolver cuando este tipo de catalizador se introduce en el reactor, cuyos problemas son incluso más exacerbados durante el inicio de la polimerización. De este modo, existe la necesidad en la técnica de disponer de un proceso para la producción con éxito de poliolefinas en plantas industriales en fase gaseosa utilizando un catalizador de metaloceno.

La Entidad Solicitante ha encontrado ahora de manera sorprendente un proceso sencillo y eficaz que resuelve los problemas encontrados en la polimerización de olefinas en fase gaseosa utilizando un catalizador de metaloceno.

De acuerdo con la presente invención, se ha encontrado ahora un proceso para la (co)polimerización en fase gaseosa de olefinas en un reactor de lecho fluidificado utilizando un catalizador de metaloceno, en presencia de un aditivo auxiliar para el proceso, caracterizado porque el aditivo comprende al menos uno de los componentes seleccionados entre:

- (1) un copolímero de polisulfona;
- (2) una poliamina polimérica; y
- (3) un ácido sulfónico soluble en aceite.

Con preferencia, el aditivo auxiliar para el proceso comprende al menos dos componentes elegidos entre los referidos componentes (1), (2) y (3). Más preferentemente, el aditivo auxiliar para el proceso comprende una mezcla de (1), (2) y (3).

El aditivo auxiliar para el proceso se puede añadir en cualquier punto del sistema de polimerización en lecho fluidificado, por ejemplo, en el propio reactor, por debajo de la rejilla de fluidificación o por encima de la rejilla en el lecho fluidificado, por encima del lecho fluidificado, en la zona de desprendimiento de polvo del reactor, en cualquier punto del circuito de reacción o línea de reciclo, en la línea de reciclo de finos (cuando se emplea un separador de finos, preferentemente un ciclón), etc. De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, el aditivo auxiliar para el proceso se añade directamente a la línea de reciclo de finos (cuando se emplea un separador de finos, preferentemente un ciclón) o directamente a la zona de polimerización, más preferentemente de forma directa al lecho fluidificado e idealmente a la parte inferior del lecho (por debajo de la altura media del lecho). Para los fines de la presente invención y reivindicaciones adjuntas, la "zona de polimerización" representa la zona de reacción consistente en el propio lecho fluidificado y en la región por encima del lecho fluidificado que consiste en la zona de desprendimiento de polvo y/o la zona de reducción de velocidad. El aditivo auxiliar

para el proceso se añade con preferencia directamente a la zona de reacción de polimerización en lecho fluidificado. Igualmente, de acuerdo con la presente invención es particularmente preferible que el aditivo auxiliar para el proceso no se añada en mezcla con un componente catalítico tal como el propio catalizador o el co-catalizador. Según otra modalidad preferida, el aditivo auxiliar para el proceso se añade al sistema de polimerización en lecho fluidificado a través de las toberas de alta productividad BP bien conocidas que sobresalen a través de la rejilla de fluidificación dirigiéndose directamente al interior del lecho fluidificado (véase, por ejemplo, WO9428032, cuyo contenido se incorpora aquí solo con fines de referencia).

De acuerdo con la presente invención, el componente de copolímero de polisulfona del aditivo auxiliar para el proceso (designado frecuentemente como copolímero de olefina-dióxido de azufre, olefina-polisulfonas o poli(olefinsulfona)) es un polímero, preferentemente un polímero lineal, en donde se considera que la estructura es la de copolímeros alternos de las olefinas y dióxido de azufre, presentando una relación molar 1:1 de los comonomeros con las olefinas en una disposición de cabeza a cola. Con preferencia, el copolímero de polisulfona consiste esencialmente en alrededor de 50 moles por ciento de unidades de dióxido de azufre, alrededor de 40 a 50 moles por ciento de unidades derivadas de uno o más 1-alquenos que tienen cada uno de ellos de 6 a 24 átomos de carbono aproximadamente, y alrededor de 0 a 10 moles por ciento de unidades derivadas de un compuesto olefínico que tiene la fórmula $ACH=CHB$ en donde A es un grupo que tiene la fórmula $-(C_xH_{2x})-COOH$ en donde x es de 0 a 17 aproximadamente y B es hidrógeno o carboxilo, con la condición de que cuando B es carboxilo, x es 0, y en donde A y B conjuntamente pueden ser un grupo anhídrido dicarboxílico.

Con preferencia, el copolímero de polisulfona usado en la presente invención tiene un peso molecular medio en peso de 10.000 a 1.500.000, con preferencia de 50.000 a 900.000. Las unidades derivadas de dicho o dichos 1-alquenos se derivan preferentemente de alquenos de cadena lineal que tienen 6-18 átomos de carbono, por ejemplo, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno y 1-octadeceno. Ejemplos de unidades derivadas de dicho o dichos compuestos que tienen la fórmula $ACH=CHB$ son unidades derivadas de ácido maleico, ácido acrílico, ácido 5-hexenóico. Para otros detalles referentes a polisulfonas particularmente adecuadas para usarse en la presente invención, se puede hacer referencia a las Patentes UK 1.432.265, 1.432.266 y a las Patentes US 3.811.848 y 3.917.466.

Un copolímero de polisulfona preferido es 1-deceno-polisulfona que tiene una viscosidad inherente (medida como una solución al 0,5% en peso en tolueno a 30°C) comprendida entre 0,04 dl/g y 1,6 dl/g aproximadamente.

De acuerdo con la presente invención, el componente de poliamina polimérica del aditivo auxiliar para el proceso es con preferencia una poliamina polimérica que tiene la fórmula general:



en donde:

R^1 es un grupo hidrocarbilo alifático de 8 a 24 átomos de carbono;

R^2 es un grupo alquileo de 2 a 6 átomos de carbono;

R^3 es el grupo $-R^2-HNR^1$;

R es R^1 o un grupo hidrocarbilo-alquileo N-alifático de fórmula R^1NHR^2 ;

a, b y c son enteros de 0-20 y x es 1 o 2; con la condición de que cuando R es R^1 entonces a es un entero de 2 a 20 y $b=c=0$, y cuando R es R^1NHR^2 entonces a es 0 y $b+c$ es un entero de 2 a 20.

Las poliaminas poliméricas que pueden ser usadas adecuadamente en el proceso de la presente invención se describen en la Patente US3.917.466, en particular en la columna 6, línea 42, a

columna 9, línea 29.

La poliamina polimérica se puede preparar, por ejemplo, calentando una monoamina primaria alifática o una hidrocarbiloalquilendiamina N-alifática con epíclorhidrina en la proporción molar de 1:1 a 1:1,5 a una temperatura de 50 a 100°C en presencia de un disolvente, por ejemplo, una mezcla de xileno e isopropanol, tras lo cual se añade una base fuerte, por ejemplo, hidróxido sódico, y se continúa el calentamiento a 50-100°C durante dos horas aproximadamente. El producto que contiene la poliamina polimérica puede ser separado entonces por decantación, tras lo cual el disolvente se vaporiza de forma instantánea.

La poliamina polimérica es preferentemente el producto de reacción de una hidrocarbiloalquilendiamina N-alifática o de una amina primaria alifática que contiene al menos 8 átomos de carbono y con preferencia al menos 12 átomos de carbono, con epíclorhidrina. Ejemplos de dichas aminas primarias alifáticas son aquellas derivadas de tall oil (resina líquida), sebo, aceite de soja, aceite de coco y aceite de algodón. Se prefiere la poliamina polimérica derivada de la reacción de amina de sebo con epíclorhidrina. Un método para la preparación de dicha poliamina se describe en la Patente US 3.917.466, columna 12, preparación B.1.0.

Las reacciones antes descritas de epíclorhidrina con aminas para formar productos poliméricos son bien conocidas y encuentran una amplia aplicación en la tecnología de las resinas epoxi.

Una poliamina polimérica preferida es el producto de reacción de N-sebo-1,3-diaminopropano con epíclorhidrina en una relación molar de 1:1,5. Uno de tales productos de reacción es "Polyflo 130" vendido por Universal Oil Company.

De acuerdo con la presente invención, el componente de ácido sulfónico soluble en aceite del aditivo auxiliar para el proceso es con preferencia cualquier ácido sulfónico soluble en aceite tal como un ácido alcanosulfónico o un ácido alquilarilsulfónico. Un ácido sulfónico útil es ácido sulfónico de petróleo resultante del tratamiento de crudos con ácido sulfúrico.

Los ácidos sulfónicos solubles en aceite preferidos son ácido dodecibencenosulfónico y ácido dinonilnaftilsulfónico.

De acuerdo con la presente invención, el aditivo auxiliar para el proceso comprende preferentemente de 1 a 25% en peso del copolímero de polisulfona, de 1 a 25% en peso de la poliamina polimérica, de 1 a 25% del ácido sulfónico soluble en aceite y de 25 a 95% en peso de un disolvente. Despreciando el disolvente, el aditivo auxiliar para el proceso comprende preferentemente alrededor de 5-70% en peso de copolímero de polisulfona, 5-70% en peso de poliamina polimérica y 5-70% en peso de ácido sulfónico soluble en aceite; siendo el total de 100% como es lógico.

Disolventes adecuados incluyen compuestos aromáticos, parafínicos y cicloparafínicos. Los disolventes se eligen preferentemente entre benceno, tolueno, xileno, ciclohexano, fueloil, isobutano, queroseno y mezclas de los mismos, por ejemplo.

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, el aditivo auxiliar para el proceso se diluye en un diluyente hidrocarbonado convencional que puede ser el mismo o diferente que el disolvente anterior y que con preferencia es butano, pentano o hexano.

Cuando se emplea un diluyente, el aditivo auxiliar para el proceso está presente preferentemente en una cantidad comprendida entre 0,5 y 500 g/l de diluyente, con preferencia entre 5 y 200 g/l de diluyente.

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, el peso total de componentes (1), (2), (3), disolvente y diluyente representa esencialmente el 100% del peso del aditivo

auxiliar para el proceso.

Una de las composiciones útiles, por ejemplo, consiste en 13,3% en peso de copolímero 1:1 de 1-deceno y dióxido de azufre que tiene una viscosidad intrínseca de 0,05 determinada como anteriormente, 13,3% en peso de "Polyflo 130" (producto de reacción de N-sebo-1,3-diaminopropano con epiclorhidrina en una reacción molar de 1:1,5), 7,4% en peso de ácido dodecibencilsulfónico o ácido dinonilnaftilsulfónico y 66% en peso de un disolvente aromático que con preferencia es tolueno o queroseno.

Otra composición de utilidad, por ejemplo, consiste en 2 a 7% en peso de copolímero 1:1 de 1-deceno y dióxido de azufre que tiene una viscosidad de 0,05 determinada como anteriormente, 2 a 7% en peso de "Polyflo 130" (producto de reacción de N-sebo-1,3-diaminopropano con epiclorhidrina en una relación molar de 1:1,5), 2 a 8% en peso de ácido dodecibencilsulfónico o ácido dinonilnaftilsulfónico y 78 a 94% en peso de un disolvente aromático que con preferencia es una mezcla de 10 a 20% en peso de tolueno y 62 a 77% en peso de queroseno.

La composición aditiva de la presente invención (incluyendo el disolvente para la misma) se añade preferentemente al reactor en una cantidad de alrededor de 5 a 200 ppm, más preferentemente de alrededor de 10 a 150 ppm, más especialmente de alrededor de 10 a 100 ppm, basado en el peso de la olefina introducida en el reactor.

Basado en el peso total de solo el polímero de polisulfona, la amina polimérica y el ácido sulfónico soluble en aceite, la concentración preferida del aditivo auxiliar es de alrededor de 0,3 a 70, con preferencia de alrededor de 0,9 a 35 partes en peso por millón de partes en peso de la olefina introducida en el reactor.

El aditivo auxiliar para el proceso se puede añadir continua o intermitentemente al reactor. En el proceso de polimerización contiguo en fase gaseosa de acuerdo con la presente invención, es preferible añadir continuamente el aditivo al reactor. Se añade una cantidad suficiente del aditivo auxiliar para el proceso para mantener su concentración en el nivel deseado.

Según una modalidad preferida de la presente invención, antes de introducir el catalizador de metalloceno en el reactor, el reactor se carga previamente con dicho aditivo auxiliar para el proceso. Esta carga previa se puede efectuar antes o después de la introducción en el reactor del polímero de nucleación del lecho; sin embargo, es preferible realizar la carga previa exclusivamente en el polímero de nucleación del lecho.

Para la carga previa, la composición aditiva de la presente invención (incluyendo el disolvente para la misma) se añade preferentemente al reactor en una cantidad de alrededor de 2 a 100 ppm, más preferentemente de alrededor de 5 a 50 ppm, basado en el peso del lecho de polímero de nucleación.

Basado en el peso total de solo el polímero de polisulfona, la amina polimérica y el ácido soluble en aceite, la concentración preferida de dicho aditivo es de alrededor de 0,1 a 35, con preferencia de alrededor de 0,5 a 20 partes en peso por millón de partes en peso del lecho de polímero de nucleación.

Según una modalidad preferida de la presente invención, el aditivo auxiliar para el proceso es un material comercializado por Octel con el nombre comercial STADIS, con preferencia STADIS 450 y más especialmente STADIS 425.

Según la presente invención, se proporciona también un proceso para evitar la formación de suciedad durante la (co)polimerización de olefinas en fase gaseosa en un reactor de lecho fluidificado utilizando un catalizador de metalloceno, en presencia de un aditivo auxiliar para el proceso, caracterizado porque el aditivo comprende una mezcla de:

- (1) un copolímero de polisulfona;

-7-

- (2) una poliamina polimérica; y
- (3) un ácido sulfónico soluble en aceite.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona además un proceso para mejorar la capacidad de flujo del polímero y/o las características de fluidificación del polímero durante la (co)polimerización en fase gaseosa de olefinas en un reactor de lecho fluidificado utilizando un catalizador de metaloceno y en presencia de un aditivo auxiliar para el proceso, caracterizado porque el aditivo comprende una mezcla de:

- (1) un copolímero de polisulfona;
- (2) una poliamina polimérica; y
- (3) un ácido sulfónico soluble en aceite.

En realidad, sin que ello suponga la confirmación de la siguiente explicación, la Entidad Solicitante cree que la capacidad de flujo del polímero y/o las características de fluidificación del polímero resultan altamente críticas para la utilización de los catalizadores de metalocenos en la polimerización de olefinas en fase gaseosa. Tales hallazgos encuentran un soporte detallado en los siguientes ejemplos.

Por tanto, y como queda reflejado en los ejemplos adjuntos, la presente invención se relaciona también con un (co)polímero de etileno obtenible mediante el proceso de la presente invención, es decir, un proceso de (co)polimerización en fase gaseosa de etileno en un reactor de lecho fluidificado utilizando un catalizador de metaloceno y en presencia de un aditivo auxiliar para el proceso, caracterizado porque el aditivo comprende una mezcla de:

- (1) un copolímero de polisulfona;
- (2) una poliamina polimérica; y
- (3) un ácido sulfónico soluble en aceite.

El proceso según la presente invención es adecuado para la preparación de polímeros en un proceso continuo en lecho fluidificado por gas.

En una modalidad ventajosa de esta invención, el polímero es una poliolefina, preferentemente copolímeros de etileno y/o propileno y/o buteno. Alfa-olefinas preferidas, usadas en combinación con etileno y/o propileno y/o buteno en el proceso de la presente invención son aquellas que tienen de 4 a 8 átomos de carbono. Sin embargo, pueden emplearse, si se desea, cantidades pequeñas de alfa-olefinas que tienen más de 8 átomos de carbono, por ejemplo de 9 a 40 átomos de carbono (por ejemplo, un dieno conjugado). Así, es posible producir copolímeros de etileno y/o propileno y/o buteno con una o más alfa-olefinas C4-C8. Las alfa-olefinas preferidas son but-1-eno, pent-1-eno, hex-1-eno, 4-metilpent-1-eno, oct-1-eno y butadieno. Ejemplos de olefinas superiores que pueden ser copolimerizadas con el monómero primario de etileno y/o propileno, o como sustituto parcial del monómero C4-C8, son dec-1-eno y etilidennorborneno. De acuerdo con una modalidad preferida, el proceso de la presente invención se aplica preferentemente a la preparación de poliolefinas en fase gaseosa por copolimerización de etileno con but-1-eno y/o hex-1-eno y/o 4-metilpent-1-eno.

El proceso según la presente invención se puede emplear para preparar una amplia variedad de productos poliméricos, por ejemplo, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) basado en copolímeros de etileno con but-1-eno, 4-metilpent-1-eno o hex-1-eno y polietileno de alta densidad (HDPE) que puede consistir, por ejemplo, en copolímeros de etileno con una pequeña porción de alfa-olefina superior, por ejemplo, but-1-eno, pent-1-eno, hex-1-eno o 4-metilpent-1-eno.

Cuando se condensa líquido de la corriente gaseosa de reciclo, este puede ser un monómero condensable, por ejemplo, but-1-eno, hex-1-eno, 4-metilpent-1-eno u octeno, usados como

comonómero, y/o un líquido condensable inerte opcional, por ejemplo, uno o más hidrocarburos inertes, tales como uno o más alcanos o cicloalcanos C4-C8, en particular, butano, pentano o hexano.

El proceso es particularmente adecuado para la polimerización de olefinas a una presión absoluta comprendida entre 0,5 y 6 MPa y a una temperatura comprendida entre 30°C y 130°C. Por ejemplo, para la producción de LLDPE, la temperatura es adecuadamente de 75-90°C y, para HDPE, la temperatura es habitualmente de 80-105°C en función de la actividad del catalizador usado y de las propiedades deseadas en el polímero.

La polimerización se efectúa con preferencia de forma continua en un reactor vertical de lecho fluidificado según técnicas ya conocidas y en una instalación tal como la descrita en la **Solicitud de Patente Europea EP-0 855 411, Patente Francesa No. 2.207.145 o Patente Francesa No.2.335.526**. El proceso de la invención resulta particularmente adecuado para reactores a escala industrial de tamaño muy grande.

En una modalidad, el reactor usado en la presente invención es capaz de producir más de 300 kg/h hasta 80.000 kg/h o más aproximadamente de polímero, con preferencia más de 10.000 kg/h.

La reacción de polimerización se efectúa en presencia de un catalizador de metaloceno.

Ejemplos de catalizadores de metalocenos según la presente invención son normalmente aquellos compuestos de ligando voluminoso-metal de transición derivables de la fórmula:



en donde L es un ligando voluminoso; A es un grupo saliente; M es un metal de transición; y n y m son tales que la valencia del ligando total corresponde a la valencia del metal de transición. Con preferencia, el catalizador es cuatri co-ordenado de manera que el compuesto es ionizable a un estado de carga de 1+.

Los ligandos L y A pueden estar puenteados entre sí y, si están presentes dos ligandos L y/o A, los mismos pueden estar puenteados. El compuesto de metaloceno puede consistir en compuestos totalmente empareados que tienen dos o más ligandos L, los cuales pueden ser ligandos de ciclopentadienilo o ligandos derivados de ciclopentadieno, o bien en compuestos semi-empareados que tienen un ligando L, el cual es un ligando de ciclopentadienilo o un ligando derivado del mismo.

En una modalidad, al menos uno de los ligandos L tiene una multiplicidad de átomos enlazados, preferentemente átomos de carbono, que normalmente consisten en una estructura cíclica tal como, por ejemplo, un ligando de ciclopentadienilo, sustituido o insustituido, o un ligando derivado de ciclopentadienilo o cualquier otro ligando capaz de enlazarse η -5 al átomo de metal de transición. Uno o más ligandos voluminosos pueden estar π -enlazados al átomo de metal de transición. El átomo de metal de transición puede ser un metal de transición del Grupo 4, 5 ó 6 y/o un metal de la serie de los lantánidos y actínidos. Otros ligandos pueden estar enlazados al metal de transición, tal como un grupo saliente, por ejemplo, pero no de forma limitativa, hidrocarbilo, hidrógeno o cualquier otro ligando aniónico univalente. Ejemplos no limitativos de catalizadores de metalocenos y de sistemas catalíticos se ofrecen, por ejemplo, en las **Patentes US Nos. 4.530.914, 5.124.418, 4.808.561, 4.897.455, 5.278.264, 5.278.119, 5.304.614**, todas ellas incorporadas aquí solo con fines de referencia. Igualmente, se citan las descripciones de **EP-A-0 129 368, EP-A-0 591 756, 3P-1-0 520 732, EP-A-0 420 436, WO 91/04257, WO 92/00333, WO 93/08221 y WO 93/08199**, todas ellas también incorporadas aquí solo con fines de referencia.

En el proceso de polimerización de esta invención se pueden emplear varias formas del sistema catalítico del tipo metaloceno. Ejemplos de los desarrollos de catalizadores de metalocenos para la polimerización de etileno se encuentran en las descripciones de las **Patentes US Nos. 4.871.705, 4.937.299 y 5.324.800, 5.017.714 y 5.120. 867**, todas ellas incorporadas aquí solo con fines de referencia. Estas publicaciones describen la estructura de los catalizadores de metalocenos e incluyen alumoxano como el co-

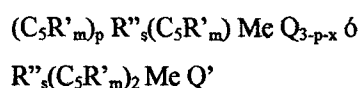
catalizador. Existe una variedad de métodos para la preparación de alumoxano, para los cuales se describen ejemplos no limitativos en las Patentes US Nos. 4.665.208, 4.952.540, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924.018, 4.908.463, 4.968.827, 5.308.815, 5.329.032, 5.248.801, 5.235.081, 5.157.137, 5.103.031 y EP-A-0 561 476, EP-BI-0 279 586, EP-A-0 594 218 y WO 94/10180, todas ellas incorporadas aquí solo con fines de referencia.

Además, el componente de catalizador de metalloceno de la invención puede ser un compuesto de monociclopentadienilo conteniendo heteroátomo. Este heteroátomo se activa por un alumoxano, por un activador de la ionización, por un ácido de Lewis o por una combinación de los mismos, para formar un sistema catalítico activo en la polimerización. Estos tipos de sistemas catalíticos se describen, por ejemplo, en las Publicaciones Internacionales PCT WO 92/00333, WO 94/07928 WO 91/04254, WO 94/03506, Pat. US Nos. 5.057.475, 5.096.867, 5.055.438, 5.198.401, 5.227.440 y 5.264.405 y EP-A-0 420 436 todas ellas incorporadas aquí solo con fines de referencia. Además, los catalizadores de metallocenos útiles en esta invención pueden incluir componentes catalíticos que no contienen ciclopentadienilo, o bien ligandos auxiliares tales como boroles o carbóidos en combinación con un metal de transición. Por otro lado, no se encuentra más allá del alcance de la invención el que los catalizadores y los sistemas catalíticos puedan ser aquellos descritos en las Patentes US Nos. 5.064.802, 5.149.819, 5.243.001, 5.239.022, 5.276.208, 5.296.434, 5.321.106, 5.329.031 y 5.304.614, publicaciones PCT WO 93/08221 y WO 93/08199 y EP-A-0 578 838, todas ellas incorporadas aquí solo con fines de referencia.

El componente de metal de transición preferido del catalizador de la invención son aquellos del Grupo 4, en particular zirconio, titanio y hafnio. El metal de transición puede encontrarse en cualquier estado de oxidación, preferentemente en un estado de oxidación de +2, +3 ó +4 ó una mezcla de los mismos.

Para los fines de la presente invención el término "metalloceno" se define como conteniendo una o más mitades ciclopentadienilo o ciclopentadienilo insustituido o sustituido en combinación con un metal de transición. Según una modalidad, el componente catalítico de metalloceno viene representado por la fórmula general $(C_p)_m MR_nR'_p$ en donde al menos uno de C_p es un anillo ciclopentadienilo insustituido o, preferentemente, sustituido, simétrica o asimétricamente sustituido; M es un metal del Grupo 4, 5 ó 6; R y R' se eligen independientemente entre halógeno, un grupo hidrocarbilo o grupos hidrocarboxilo que tienen 1-20 átomos de carbono o combinaciones de los mismos; $m = 1-3$, $n = 0-3$, $p = 0-3$; y la suma de $m+n+p$ es igual al estado de oxidación de M, preferentemente $m = 2$, $n = 1$ y $p = 1$. El C_p puede estar sustituido con una combinación de sustituyentes, los cuales pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos no limitativos de sustituyentes incluyen hidrógeno o un radical alquilo o alquenilo lineal, ramificado o cíclico o un radical arilo, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono. Además, el C_p puede consistir en un sistema de anillo sustituido o insustituido tal como una mitad indenilo, una mitad benzindenilo, una mitad fluorenilo y similares.

En otra modalidad, el componente catalítico de metalloceno viene representado por las fórmulas:



en donde Me es un metal de transición del Grupo 4, 5 ó 6, al menos uno de $C_5R'_m$ es un ciclopentadienilo sustituido, cada R', que pueden ser iguales o diferentes, es hidrógeno, alquilo, alquenilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo con 1 a 20 átomos de carbono o bien dos átomos de carbono unidos conjuntamente pueden formar parte de un anillo o anillos sustituidos o insustituidos que tienen de 4 a 20 átomos de carbono, R'' consiste en

uno o más o en una combinación de un radical que contiene átomos de germanio, silicio, fósforo o nitrógeno y que puentea dos anillos ($C_5R'_m$) o que puentea un anillo ($C_5R'_m$) con Me, cuando $p=0$ y $x=1$, y de otro modo "x" es siempre igual a 0, cada Q, que pueden ser iguales o diferentes, consiste en un radical arilo, alquilo, alqueno, alquilarilo o arilalquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, halógeno o alcóxidos, Q' es un radical alquilideno que tiene 1-20 átomos de carbono, s es 0 ó 1 y cuando s es 0, m es 5 y p es 0, 1 ó 2 y cuando s es 1, m es 4 y p es 1.

Los catalizadores de metallocenos usados en la presente invención se emplean preferentemente junto con un cocatalizador o activador. Los términos "cocatalizadores" y "activadores" se emplean de forma intercambiable y se definen como cualquier compuesto o componente que pueda activar un compuesto de ligando voluminoso-metal de transición o un metalloceno, como se ha definido anteriormente. Dentro del alcance de esta invención queda contemplado el uso de alumoxano como activador y/o también el uso de activadores ionizantes, neutros o iónicos, o compuestos tales como precursores de tri(n-butil)amonio tetra(pentafluorfenil)bora o trisperfluor fenil boro-metaloide, los cuales ionizan al compuesto de metalloceno neutro. Dichos compuestos ionizantes pueden contener un protón activo o algún otro catión asociado con, pero no coordinado o solo sueltamente coordinado, el ión restante del compuesto ionizante. Dichos compuestos y similares se describen en EP-A-0 570 982, EP-A-0 520 732, EP-A-0 495 375, EP-A-0 426 637, EP-A-500 944, EP-A-0 277 003, y EP-A-0 277 044, y Pat. Nos. US 5.153.157, 5.198.401, 5.066.741, 5.206.197 y 5.241.925, todas ellas incorporadas aquí solo con fines de referencia. En la invención queda contemplado también el uso de combinaciones de activadores, por ejemplo, alumoxano y activadores ionizantes en combinación, véase, por ejemplo, WO 94/07928.

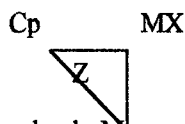
En otra modalidad de la invención, en el sistema catalítico de la invención se pueden combinar dos o más componentes catalíticos de metallocenos. Por ejemplo, los catalizadores mixtos descritos en la Patente US No. 5.281.679 incorporada aquí solo con fines de referencia. Igualmente, en otra modalidad de la invención, se puede combinar al menos un catalizador de metalloceno con un catalizador o sistema catalítico no consistente en metalloceno o consistente en un catalizador Ziegler-Natta tradicional. Ejemplos no limitativos se describen en las Patentes US Nos. 4.701.432, 5.124.418, 5.077.255 y 5.183.867, todas ellas incorporadas aquí solo con fines de referencia.

Para los fines de la presente invención, los términos "vehículo" o "soporte" se emplean de forma intercambiable y pueden consistir en cualquier material de soporte, preferentemente un material de soporte poroso, tal como, por ejemplo, talco, óxidos inorgánicos, cloruros inorgánicos, por ejemplo cloruro de magnesio, y materiales de soporte resinosos tales como poliestireno o poliestireno divinilbenceno poliolefinas o compuestos poliméricos o cualquier otro material de soporte orgánico y similares, o mezclas de los anteriores.

El sistema catalítico de la invención se puede preparar de varias formas diferentes. Según una modalidad, el catalizador está sin soportar, véase Pat. US No. 5.317.036 y EP-A-0 593 083, incorporadas aquí solo con fines de referencia. En la modalidad preferida, el sistema catalítico de la invención está soportado. Ejemplos de sistemas catalíticos soportados usados en la invención se describen en las Patentes US Nos. 4.937.217, 4.912.075, 4.935.397, 4.937.301, 4.914.253, 5.008.228, 5.086.025, 5.147.949, 4.808.561, 4.897.455, 4.701.432, 5.238.892, 5.240.894, 5.332.706 y WO 95/10542 publicada el 20 de abril de 1995, WO 95/07939 publicada el 3 de marzo de 1995, WO 94/26793 publicada el 24 de noviembre de 1994 y WO 95/12622 publicada el 11 de mayo de 1995.

De acuerdo con una modalidad más preferida de la presente invención, la composición de catalizador de metalloceno comprende:

- A) un soporte inerte;
 B) un complejo de metal de los Grupos 4-10 correspondiente a la fórmula:



en donde M es un metal de uno de los Grupos 4 a 10 de la Tabla Periódica de los Elementos, que se encuentra en el estado de oxidación formal de +2 o +4;

Cp es un grupo ligando aniónico π -enlazado;

Z es una mitad divalente enlazada a Cp y enlazada a M por enlaces covalentes o coordinados/covalentes, que comprende boro o un elemento del Grupo 14 de la Tabla Periódica de los Elementos y que también comprende nitrógeno, fósforo, azufre u oxígeno;

X es un grupo de ligando diénico conjugado neutro que tiene hasta 60 átomos o un derivado dianiónico del mismo; y

- C) un cocatalizador iónico capaz de convertir el complejo metálico a un catalizador activo en la polimerización.

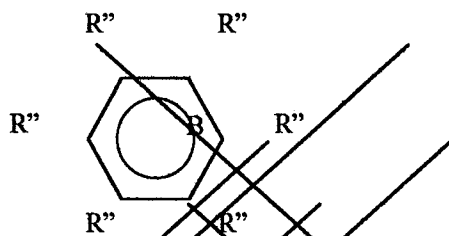
Complejos metálicos adecuados pueden ser aquellos derivados de cualquier metal de transición, preferentemente de metales del Grupo 4 que se encuentra en el estado de oxidación formal de +2 o +4. Compuestos preferidos incluyen complejos metálicos de geometría constreñida que contienen un grupo ligando aniónico π -enlazado, el cual puede ser un grupo ligando aniónico π -enlazado deslocalizado, cíclico o no cíclico. Ejemplos de tales grupos de ligandos aniónicos π -enlazados son grupos dienilo cíclicos o no cíclicos, conjugados o no conjugados, grupos alilo, grupos boratabenceno y grupos areno. Por el término π -enlazado se quiere dar a entender que el grupo ligando está enlazado al metal de transición por medio de electrones deslocalizados presentes en un enlace π .

Cada átomo del grupo π -enlazado deslocalizado puede estar independientemente sustituido con un radical elegido del grupo consistente en hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, halohidrocarbilo, radicales conteniendo heteroátomos del Grupo 15 ó 16, radicales metaloides hidrocarbilo-sustituídos en donde el metaloide se elige del Grupo 14 de la Tabla Periódica de los Elementos, y en donde dichos radicales metaloides hidrocarbilo-sustituídos pueden estar sustituidos además con una mitad que contiene heteroátomos del Grupo 15 ó 16. Dentro de término "hidrocarbilo" quedan incluidos los radicales alquilo lineales, ramificados y cíclicos C1-C20, los radicales aromáticos C6-C20, los radicales aromáticos alquilo-sustituídos C7-C20 y los radicales alquilo aril-sustituídos C7-C20. Además, dos o más de tales radicales pueden formar conjuntamente un sistema de anillos condensados, incluyendo sistemas de anillos condensados parcial o totalmente hidrogenados, o bien pueden formar un metalociclo con el metal. Radicales organometaloides hidrocarbilo-sustituídos adecuados incluyen radicales organometaloides mono-, di- y tri-sustituídos de elementos de Grupo 14 en donde cada uno de los grupos hidrocarbilo contiene de 1 a 20 átomos de carbono. Ejemplos de radicales organometaloides hidrocarbilo-sustituídos adecuados incluyen grupos trimetilsililo, trietilsililo, etildimetilsililo, metildietilsililo, trifetilgermilo y trimetilgermilo. Ejemplos de metales conteniendo heteroátomos del Grupo 15 ó 16 incluyen mitades amina, fosfina, éter o tioéter o derivados divalentes de las mismas, por ejemplo grupos amida, fosfuro, éter o tioéter enlazados al metal de transición o al metal de los lantánidos y enlazados al grupo hidrocarbilo o al grupo que contiene metaloide hidrocarbilo-sustituído.

Ejemplos de grupos π -enlazados aniónicos, deslocalizados, incluyen, pero no de forma limitativa, grupos ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo, tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo,

octahidrofluorenilo, pentadienilo, dimetilciclohexadienilo, dimetildihidroantraceno, dimetilhexahidroantraceno, dimetildecahidroantraceno y borata benceno como así como sus derivados hidrocarbilo C1-C10-sustituídos o sus derivados hidrocarbilo C1-C10-sustituídos silil-sustituídos. Grupos π -enlazados aniónicos, deslocalizados preferidos, son ciclopentadienilo, tetrametilciclopentadienilo, indenilo, 2,3-dimetilindenilo, fluorenilo, 2-metilindenilo, 2-metil-4-fenilindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, tetrahidroindenilo, 2-metil-s-indaceno, 3-(N-pirrolidinil)indenilo y ciclopenta(1)fenantrenilo.

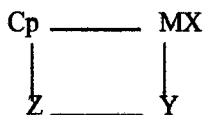
Los boratabencenos son ligandos aniónicos consistentes en análogos a benceno conteniendo boro. Los mismos son ya conocidos en la técnica y han sido descritos por G. Herberich, et al., en *Organometallics*, 1995, 14, I, 471-480. Los boratabencenos preferidos corresponden a la fórmula:



7
6

en donde cada R'' se elige independientemente del grupo consistente en radicales hidrocarbilo, sililo o germilo, teniendo cada uno de dichos R'' hasta 20 átomos de no hidrógeno y estando opcionalmente sustituidos por un grupo que contiene un elemento del Grupo 15 ó 16. En los complejos que implican a derivados divalentes de dichos grupos π -enlazados deslocalizados, un átomo de los mismos está enlazado, por medio de un enlace covalente o de un grupo divalente covalentemente enlazado, a otro átomo del complejo, formando con ello un sistema puenteado.

Una clase preferida de dichos complejos de coordinación de metales del Grupo 4, usados según la presente invención, corresponde a la fórmula:



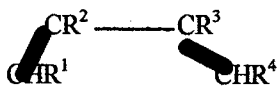
7
0

en donde:

Cp es un grupo aniónico π -enlazado, deslocalizado, que está enlazado a M, conteniendo hasta 50 átomos de no hidrógeno;

M es un metal del Grupo 4 de la Tabla Periódica de los Elementos en el estado de oxidación formal de +2 o +4;

X es un dieno conjugado C4-30 representado por la fórmula:



7
2

en donde R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son cada uno independientemente hidrógeno o un radical aromático, aromático sustituido, aromático condensado, aromático condensado sustituido, alifático, alifático sustituido, aromático conteniendo heteroátomos, aromático condensado conteniendo heteroátomos o sililo;

Y es -O-, -S-, -NR- o -PR-; y

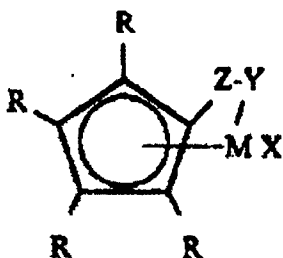
Z es SiR_2 , CR_2 , SiR_2SiR_2 , CR_2CR_2 , $CR=CR$, CR_2SiR_2 o GeR_2 , BR_2 , $B(NR_2)_2$, BR_2BR_2 , $B(NR_2)_2B(NR_2)_2$,

en donde R es, en cada aparición, independientemente, seleccionado del grupo consistente en hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, ciano, halo y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R hasta 20 átomos de no hidrógeno, o en donde grupos R adyacentes

-13-

forman conjuntamente un derivado divalente (es decir, un grupo hidrocarbadiilo, siladiilo o germadiilo) formando con ello un sistema de anillos condensados.

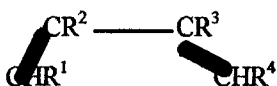
Una clase más preferida de complejos de coordinación de metales del Grupo 4, usados según la presente invención, corresponde a la fórmula:



en donde:

M es titanio o zirconio en el estado de oxidación formal de +2 ó +4;

X es un dieno conjugado C5-30 representado por la fórmula:



en donde R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son cada uno, independientemente, hidrógeno o un radical aromático, aromático sustituido, aromático condensado, aromático condensado sustituido, alifático, alifático sustituido, aromático conteniendo heteroátomos, aromático condensado conteniendo heteroátomos o sililo;

Y es -O-, -S-, -NR* o -PR*; y

Z es SiR^*2 , CR^*2 , SiR^*2SiR^*2 , CR^*2CR^*2 , $CR^*=CR^*$, CR^*2SiR^*2 o GeR^*2 ,

R y R^* en cada aparición, se eligen, independientemente, del grupo consistente en hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, ciano, halo y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R hasta 20 átomos de no hidrógeno, o bien grupos R adyacentes forman conjuntamente un derivado divalente (es decir, un grupo hidrocarbadiilo, siladiilo o germadiilo) formando con ello un sistema de anillos condensados.

Ejemplos ilustrativos de complejos de metales del Grupo 4 que pueden ser usados en la práctica de la presente invención incluyen:

- (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio(II)1,4-difenil-1,3-butadieno,
- (terc-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitanio(II)1,4-difenil-1,3-butadieno,
- (terc-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitanio(IV)1,3-butadieno,
- (terc-butilamido)(2,3-dimetilindenil)dimetilsilanotitanio(II)1,4-difenil-1,3-butadieno,
- (terc-butilamido)(2,3-dimetilindenil)dimetilsilanotitanio(IV)1,3-butadieno,
- (terc-butilamido)(2,3-dimetilindenil)dimetilsilanotitanio(II)1,3-pentadieno,
- (terc-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitanio(II)1,3-pentadieno,
- (terc-butilamido)(2-metil-4-fenilindenil)dimetilsilanotitanio(II)1,4-difenil-1,3-butadieno,
- (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio(IV)1,3-butadieno,
- (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio(II)1,4-dibencil-1,3-butadieno,
- (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio(II)2,4-hexadieno,
- (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio(II)3-metil-1,3-pentadieno,

(terc-butilamido)(tetrametilciclopentadienil)dimetilsilanotitanio1,3-pentadieno,
(terc-butilamido)(3-(N-pirrolidinil)inden-1-il)dimetilsilanotitanio1,3-pentadieno,
(terc-butilamido)(3-metil-s-indacen-1-il)dimetilsilanotitanio1,3-pentadieno, y
(terc-butilamido)(3,4-ciclopenta(1)fenantren-2-il)dimetilsilanotitanio1,4-difenil-1,3-butadieno.

Cocatalizadores activantes adecuados de utilidad en la presente invención incluyen compuestos formadores de iones (incluyendo el uso de tales compuestos bajo condiciones oxidantes), especialmente el uso de sales de amonio, fosfonio, oxonio, carbonio, sililio, sulfonio o ferrocenio de aniones no coordinantes, compatibles, ácidos de Lewis, tal como compuestos del Grupo 13 sustituidos con hidrocarbilo C1-30, en especial compuestos de tri(hidrocarbilo)aluminio- o tri(hidrocarbilo)boro y sus derivados halogenados (incluyendo los derivados perhalogenados), que tienen de 1 a 20 átomos de carbono en cada grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo halogenado, más especialmente compuestos de tri(aril)boro perfluorados y más particularmente tris(pentafluorfenil)borano, y combinaciones de los anteriores cocatalizadores activantes. Los cocatalizadores activantes anteriores han sido descritos ya con respecto a diferentes complejos metálicos en las siguientes referencias: Patentes US 5.132.380, 5.153.157, 5.064.802, 5.321.106, 5.721.185 y 5.350.723.

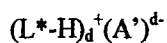
También se pueden emplear combinaciones de ácidos de Lewis, en especial la combinación de un compuesto de trialquilaluminio que tiene de 1 a 4 átomos de carbono en cada grupo alquilo y un compuesto de tri(hidrocarbilo)boro halogenado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono en cada grupo hidrocarbilo, en particular tris(pentafluorfenil)borano, otras combinaciones de dichas mezclas de ácidos de Lewis con un alumoxano polimérico u oligomérico y combinaciones de un solo ácido de Lewis neutro, en especial tris(pentafluorfenil)borano, con un alumoxano polimérico u oligomérico.

Compuestos iónicos adecuados útiles como cocatalizadores en una modalidad de la presente invención comprenden un catión que es un ácido de Bronsted capaz de donar un protón, y un anión no coordinante compatible A-. Tal y como aquí se emplea, el término "no coordinante" significa un anión o sustancia que no se coordina al complejo precursor que contiene metal del Grupo 4 ni al derivado catalítico del mismo, o que solo se coordina débilmente a tales complejos, permaneciendo con ello lo suficientemente lábiles para ser desplazado por una base de Lewis tal como un monómero olefínico. Un anión no coordinante se refiere concretamente a un anión que, cuando está funcionando como un anión compensador de carga en un complejo metálico aniónico, no transfiere un sustituyente aniónico o fragmento del mismo a dicho catión, formando con ello complejos neutros. Los "aniones compatibles" son aniones que no se degradan hasta neutralidad cuando se descompone el complejo inicialmente formado y que no interfieren con la posterior polimerización deseada o con otros usos del complejo.

Aniones preferidos son aquellos que contienen un complejo de coordinación que comprende uno o más átomos de metales o metaloides portadores de carga, cuyo anión es capaz de compensar la carga de la especie catalítica activa (el catión metálico) que puede formarse cuando se combinan los dos componentes. Igualmente, dicho anión deberá ser lo suficientemente lábil para ser desplazado por compuestos olefínicos, diolefínicos y acetilénicamente insaturados u otras bases de Lewis tales como éteres o nitrilos. Metales adecuados incluyen, pero no de forma limitativa, aluminio, oro y platino. Metaloides adecuados incluyen, pero no de forma limitativa, boro, fósforo y silicio. Los compuestos que contienen aniones que comprenden complejos de coordinación conteniendo un solo átomo de metal o metaloide son, como es lógico, bien conocidos y muchos de ellos son comercialmente disponibles, en particular aquellos compuestos que contienen un solo átomo de boro en la porción aniónica.

Preferentemente, dichos cocatalizadores se pueden representar por la siguiente fórmula

general:



en donde:

L* es una base de Lewis neutra:

$(L^*-H)^+$ es un ácido de Bronsted;

A'd- es un anión no coordinante, compatible, que tiene una carga de d-; y

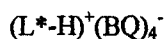
d es un entero de 1 a 3.

Más preferentemente, A'd- corresponde a la fórmula: [M*O4]-

en donde:

M* es boro o aluminio en el estado de oxidación formal de +3; y

Q en cada aparición se elige, independientemente, entre radicales hidruro, dialquilamido, haluro, hidrocarbilo, halohidrocarbilo, halocarbilo, hidrocarbilo, hidrocarbilo oxido, hidrocarbilo hidrocarbilo-oxido-sustituido, hidrocarbilo organometal-sustituido, hidrocarbilo organometaloide-sustituido, hidrocarbilo organometal-oxido-sustituido, halohidrocarbilo, hidrocarbilo halohidrocarbilo-oxido-sustituido, hidrocarbilo halocarbilo-sustituido y sililhidrocarbilo halo-sustituido (incluyendo radicales hidrocarbilo perhalogenados, hidrocarbilo perhalogenados y sililhidrocarbilo perhalogenados), teniendo dicho Q hasta 20 átomos de carbono, con la condición de que en no más de una aparición Q sea haluro. Ejemplos de grupos Q adecuados se describen en la Patente US 5.296.433 y en WO 98/27119, así como en otras referencias. En una modalidad más preferida, d es 1, es decir, el contra-ión tiene una sola carga negativa y es A⁻. Los cocatalizadores activantes que comprenden boro y que son particularmente útiles en la preparación de los catalizadores de esta invención pueden ser representados por la siguiente fórmula general:



en donde:

L^* se define como anteriormente:

B es boro en un estado de oxidación formal de 3; y

Q es un grupo hidrocarbilo, hidrocarbilo, hidrocarbilo organometal-sustituido, hidrocarbilo fluorado, hidrocarbilo fluorado o sililhidrocarbilo fluorado de hasta 20 átomos de no hidrógeno, con la condición de que en no más de una aparición Q sea hidrocarbilo.

Más preferentemente, Q es, en cada aparición, un grupo arilo fluorado o un grupo dialquilaluminiooxifenilo, en especial un grupo pentafluorfenilo o un grupo dietilaluminiooxifenilo.

Ejemplos ilustrativos, pero no limitativos, de compuestos de boro que pueden ser usados como cocatalizador activante en la preparación de los catalizadores mejorados de esta invención, son sales de amonio tri-sustituidas tales como:

tetrafenilborato de trimetilamonio,

tetrafenilborato de metildioctadecilamonio,

tetrafenilborato de trietilamonio.

tetrafenilborato de tripropilamonio,

tetrafenilborato de tri(n-butil)amonio.

tetrafenilborato dimetiltetradeciloctadecilamonio,

tetrafenilborato de N,N-dimetilanilinio.

tetrafenilborato de N,N-dietilanilinio.

tetrafenilborato de N,N-dimetil(2,4,6-trimetilanilinio),

tetraquis(pentafluorfenil)borato de trimetilamonio,

-16-

tetraquis(pentafluorfenil)borato de metilditetradecilamonio,
 tetraquis(pentafluorfenil)borato de metildiocetadecilamonio,
 tetraquis(pentafluorfenil)borato de trietilamonio
 tetraquis(pentafluorfenil)borato de tripropilamonio
 tetraquis(pentafluorfenil)borato de tri(n-butil)amonio
 tetraquis(pentafluorfenil)borato de tri(sec-butil)amonio
 tetraquis(pentafluorfenil)borato de N,N-dimetilanilinio,
 tetraquis(pentafluorfenil)borato de N,N-di-etilanilinio,
 tetraquis(pentafluorfenil)borato de N,N-dimetil(2,4,6-trimetilanilinio),
 tetraquis(2,3,4,6-tetrafluorfenil)borato de trimetilamonio
 tetraquis(2,3,4,6-tetrafluorfenil)borato de trietilamonio,
 tetraquis(2,3,4,6-tetrafluorfenil)borato de tripropilamonio,
 tetraquis(2,3,4,6-tetrafluorfenil)borato de tri(n-butil)amonio,
 tetraquis(2,3,4,6-tetrafluorfenil)borato de dimetil(t-butil)amonio,
 tetraquis(2,3,4,6-tetrafluorfenil)borato de N,N-dimetilanilinio,
 tetraquis(2,3,4,6-tetrafluorfenil)borato de N,N-di-etilanilinio, y
 tetraquis(2,3,4,6-tetrafluorfenil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilinio).

Salas de dialquilamonio tales como:

tetraquis(pentafluorfenil)borato de dioctadecilamonio,
 tetraquis(pentafluorfenil)borato de ditetradecilamonio, y
 tetraquis(pentafluorfenil)borato de dicitlohexilamonio.

Salas de fosfonio tri-sustituidas tales como:

tetraquis(pentafluorfenil)borato de trifenilfosfonio,
 tetraquis(pentafluorfenil)borato de metildiocetadecilfosfonio, y
 tetraquis(pentafluorfenil)borato de tri(2,6-dimetilfenil)fosfonio.

Se prefieren aquellos cocatalizadores referidos en esta descripción como sales de armeenio de aniones conteniendo boro, más particularmente sales de triamonio, conteniendo 1 ó 2 grupos alquilo C14-C20 en el catión amonio, y aniones que consisten en tetraquispentafluorfenilborato. Cocatalizadores de sales de armeenio especialmente preferidos son:

tetraquis(pentafluorfenil)borato de metildi(octadecil)amonio y

tetraquis(pentafluorfenil)borato de metildi(tetradecil)amonio, o mezclas incluyendo los mismos. Dichas mezclas incluyen cationes amonio protonados derivados de aminas que comprenden dos grupos alquilo C14, C16 o C18 y un grupo metilo. Dichas aminas son referidas aquí como armeenos y sus derivados catiónicos son referidos como cationes armeenio. Tales compuestos son suministrados por Witco Corp. con el nombre comercial Kemamine™ T9701 y por Akzo-Nobel con el nombre comercial Armeen™ M2HT.

Otra sal de amonio adecuada, para utilizarse especialmente en composiciones de catalizadores heterogéneos, es la formada por la reacción de un compuesto de organometal u organometaloide, especialmente un compuesto de tri(alquil C1-6)aluminio, con una sal de amonio de un compuesto de hidroxiariltris(fluoraril)borato. El compuesto resultante es un compuesto de organometaloxiariltris(fluoraril)borato que en general es insoluble en líquidos alifáticos. Normalmente, tales compuestos se precipitan convenientemente sobre materiales de soporte, tales como sílice, alúmina o sílice pasivada con trialquilaluminio, para formar una mezcla cocatalítica soportada. Ejemplos de compuestos

adecuados incluyen el producto de reacción de un compuesto de tri(alquil C1-6)aluminio con la sal de amonio de hidroxiariltris(fluoraril)borato. Ejemplos de grupos fluorarilo incluyen perfluorfenilo, perfluornaftilo y perfluorbifenilo.

Hidroxiariltris(fluoraril)boratos particularmente preferidos incluyen las sales de amonio, en especial las anteriores sales de armeenio de:

(4-dimetilaluminiooxi-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato,
 (4-dimetilaluminiooxi-3,5-di(trimetilsilil)-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato,
 (4-dimetilaluminiooxi-3,5-di(t-butil)-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato,
 (4-dimetilaluminiooxi-1-bencil)tris(pentafluorfenil)borato
 (4-dimetilaluminiooxi-3-metil-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato,
 (4-dimetilaluminiooxi-tetrafluor-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato,
 (5-dimetilaluminiooxi-2-naftil)tris(pentafluorfenil)borato
 4-(4-dimetilaluminiooxi-1-fenil)feniltris(pentafluorfenil)borato
 4-(2-(4-(dimetilaluminiooxifenil)propano-2-il)feniloxi)tris(pentafluorfenil)borato,
 (4-dietilaluminiooxi-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato,
 (4-dietilaluminiooxi-3,5-di(trimetilsilil)-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato,
 (4-dietilaluminiooxi-3,5-di(t-butil)-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato,
 (4-dietilaluminiooxi-1-bencil)tris(pentafluorfenil)borato,
 (4-dietilaluminiooxi-3-metil-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato,
 (4-dietilaluminiooxi-tetrafluor-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato,
 (5-dietilaluminiooxi-2-naftil)tris(pentafluorfenil)borato
 4-(4-dietilaluminiooxi-1-fenil)feniltris(pentafluorfenil)borato
 4-(2-(4-(dietilaluminiooxifenil)propano-2-il)feniloxi)tris(pentafluorfenil)borato,
 (4-diisopropilaluminiooxi-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato,
 (4-diisopropilaluminiooxi-3,5-di(trimetilsilil)-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato,
 (4-diisopropilaluminiooxi-3,5-di(t-butil)-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato,
 (4-diisopropilaluminiooxi-1-bencil)tris(pentafluorfenil)borato,
 (4-diisopropilaluminiooxi-3-metil-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato,
 (4-diisopropilaluminiooxi-tetrafluor-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato,
 (5-diisopropilaluminiooxi-2-naftil)tris(pentafluorfenil)borato
 4-(4-diisopropilaluminiooxi-1-fenil)feniltris(pentafluorfenil)borato
 4-(2-(4-(diisopropilaluminiooxifenil)propano-2-il)feniloxi)tris(pentafluorfenil)borato,

Un compuesto de amonio especialmente preferido es:

(4-dietilaluminiooxi-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato de
 metildi(tetradecil)amonio,

(4-dietilaluminiooxi-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato de
 metildi(hexadecil)amonio,

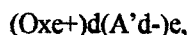
(4-dietilaluminiooxi-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato de
 metildi(octadecil)amonio,

y mezclas de los mismos.

Los anteriores complejos son descritos en WO 96/28480, la cual es equivalente a la Solicitud USSN 08/610.647, presentada el 4 de marzo de 1996, y en WO 98/27119 presentada el 18 de diciembre de 1996.

-18-

Otro cocatalizador activante adecuado comprende una sal de un agente oxidante catiónico y un anión no coordinante compatible, representada por la fórmula:



en donde:

Oxe⁺ es un agente oxidante catiónico que tiene una carga de e⁺

e es un entero de 1 a 3; y

A'⁻ y d se definen como anteriormente.

Ejemplos de agentes oxidantes catiónicos incluyen: ferrocenio, ferrocenio hidrocarbilsustituido, Ag⁺ o Pb²⁺. Modalidades preferidas de A'⁻ son aquellos aniones previamente definidos con respecto a los cocatalizadores activantes que contiene ácidos de Bronsted, en especial tetraquis(pentafluorfenil)borato.

Otro cocatalizador activante adecuado comprende un compuesto que es una sal de un ión carbenio y anión no coordinante compatible, representada por la fórmula:



en donde:

C⁺ es un ión carbenio C1-20; y

A'⁻ es un anión no coordinante compatible que tiene una carga de -1. Un ión carbenio preferido es el catión tritilo, es decir trifenilmetilio.

Otro cocatalizador activante adecuado comprende un compuesto que es una sal de un ión sililio y un anión no coordinante compatible, representada por la fórmula:



en donde:

R es hidrocarbilo C1-10;

X' es una base de Lewis;

n es 0, 1 ó 2; y

A'⁻ se define como anteriormente.

Cocatalizadores activantes preferidos a base de sales de sililio son: tetraquispentafluorfenilborato de trimetilsililio, tetraquispentafluorfenilborato de trietilsililio y sus aductos éter-sustituidos. Las sales de sililio han sido ya descritas genéricamente en J. Chem Soc. Chem. Comm. 1993, 383-384 y por Lambert, J.B., et al., Organometallics, 1994, 13, 2430-2443. El uso de dichas sales de sililio como cocatalizadores activantes para catalizadores para la polimerización por adición se reivindica en USP 5.625.087.

Ciertos complejos de alcoholes, mercaptanes, silanoles y oximas con tris(pentafluorfenil)borano son también catalizadores eficaces y se pueden emplear de acuerdo con la presente invención. dichos cocatalizadores se describen en USP 5.296.433.

En una modalidad preferida, el cocatalizador comprenderá un compuesto correspondiente a la fórmula:



en donde:

A es un catión de carga +a;

E es un grupo aniónico de 1 a 30 átomos de carbono, sin tener en cuenta los átomos de hidrógeno, conteniendo además dos o más puntos de bases de Lewis;

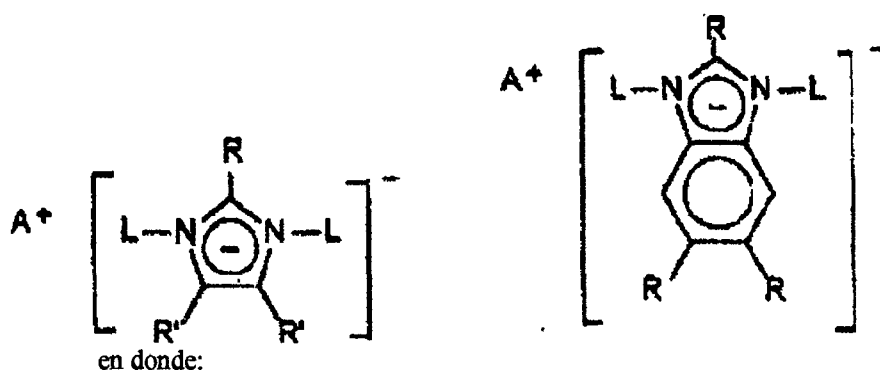
J en cada aparición es, independientemente, un ácido de Lewis coordinado a por lo menos

un punto de base de Lewis de E, y opcionalmente dos o más de tales grupos J pueden estar unidos entre sí en una mitad que tiene una múltiple funcionalidad ácida de Lewis;

j es un número de 2 a 12; y

a, b, c y d son enteros de 1 a 3, con la condición de que $a \times b$ es igual a $c \times d$. Dichos compuestos se describen y reivindican en USSN 09/251664 presentada el 17 de febrero de 1999.

Ejemplos de cocatalizadores de esta clase, bastante más preferidos, son los aniones de imidizolida sustituidos que tienen las siguientes estructuras:



A^+ se define como anteriormente y con preferencia es un catión de trihidrocarbilonio conteniendo 1 ó 2 grupos alquilo C10-40, en especial el catión metildiocetadecilamonio;

R' es elegido, en cada aparición, independientemente, del grupo consistente en hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, ciano, halo y combinaciones de los mismos, teniendo cada uno de dichos R' hasta 30 átomos de no hidrógeno (en especial metilo o un grupo hidrocarbilo C10 ó superior); y

L es un compuesto de trifluorarilboro o trifluorarilaluminio que contiene 3 grupos fluorarilo C6-20, en especial grupos pentafluorfenilo.

La relación molar de catalizador/cocatalizador usada oscila preferentemente entre 1:10 y 10:1, en particular entre 1:5 y 5:1 y más especialmente entre 1:1,5 y 1,5:1. Con preferencia, el catalizador y el cocatalizador activante están presentes en el soporte en una cantidad de 5 a 200, más preferentemente de 10 a 75 micromoles por gramo de soporte.

Soportes preferidos para usarse en la presente invención incluyen sílices, alúminas, aluminosilicatos y mezclas de los mismos, todos ellos altamente porosos. El material de soporte más preferido es la sílice. El material de soporte puede estar en forma granulada, aglomerada, pelletizada o en cualquier otra forma física. Materiales adecuados incluyen, pero no de forma limitativa, sílices suministradas por Grace Davison (división de W.R. Grace & Co.) con las designaciones SD 3216.30, Davison Syloid 245, Davison 948 y Davison 952; por Crossfield con la designación ES70; por Degussa AG con la designación Aerosil 812; así como alúminas suministradas por Akzo Chemicals con la designación Ketzen Grade B.

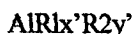
Los soportes adecuados para la presente invención tienen preferentemente un área superficial, determinada mediante porosimetría con nitrógeno usando el método B.E.T, de 10 a 1000 m²/g aproximadamente, con preferencia de alrededor de 100 a 600 m²/g. El volumen de poros del soporte, determinado mediante adsorción de nitrógeno, es convenientemente de 0,1 a 3 cm³/g, con preferencia de alrededor de 0,2 a 2 cm³/g. El tamaño medio de partícula depende del proceso usado, pero normalmente es de 0,5 a 500 µm, con preferencia de 1 a 100 µm.

Se sabe que tanto la sílice como la alúmina poseen inherentemente pequeñas cantidades de

funcionalidad hidroxilo. Cuando se emplean como material de soporte en esta invención, estos materiales se someten preferentemente a un tratamiento térmico y/o tratamiento químico para reducir su contenido en hidroxilo. Los tratamientos térmicos habituales se efectúan a una temperatura de 30 a 1000°C) con preferencia de 250 a 800°C durante 4 horas o más) durante un tiempo de 10 minutos a 50 horas en una atmósfera inerte o en aire o bajo presión reducida, es decir, a una presión inferior a 200 Torr. Cuando la calcinación se realiza bajo presión reducida, las temperaturas preferidas son de 100 a 800°C. Los grupos hidroxilo residuales se separan entonces mediante tratamiento químico. Tratamientos químicos habituales incluyen el contacto con agentes alquilantes de ácidos de Lewis tales como compuestos de trihidrocarbiloaluminio, compuestos de trihidrocarbiloclorosilano, compuestos de trihidrocarbiloalcoxilano o agentes similares.

El soporte puede ser funcionalizado con un agente funcionalizante de silano o clorosilano para unir al mismo la funcionalidad pendiente de silano $-(Si-R)=$, o de clorosilano $-(Si-Cl)=$, en donde r es un grupo hidrocarbilo C1-10. Agentes funcionalizantes adecuados son compuestos que reaccionan con los grupos hidroxilo de la superficie del soporte o que reaccionan con el silicio o aluminio de la matriz. Ejemplos de agentes funcionalizantes adecuados incluyen fenilsilano, hexametildisilazano, difenilsilano, metilfenilsilano, dimetilsilano, dietilsilano, diclorosilano y diclorodimetilsilano. Las técnicas para la formación de tales compuestos de sílice o alúmina funcionalizados han sido ya descritas en las **Patentes US 3.687.920 y 3.879.368**.

Alternativamente, el agente funcionalizante puede ser un componente de aluminio elegido entre un alumoxano o un compuesto de aluminio de fórmula:



en donde:

R^1 es independientemente, en cada aparición, hidruro o $R^{\#}$;

R^2 es hidruro, $R^{\#}$ o $OR^{\#}$;

$R^{\#}$ es en cada aparición elegido, independientemente, del grupo consistente en hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, teniendo dichos $R^{\#}$ hasta 20 átomos de no hidrógeno;

x' es 2 ó 3;

y' es 0 o 1;

y la suma de x' e y' es 3.

Ejemplos de grupos R^1 y R^2 adecuados incluyen metilo, metoxi, etilo, etoxi, propilo (todos los isómeros), propoxi (todos los isómeros), butilo (todos los isómeros), butoxi (todos los isómeros), fenilo, fenoxi, bencilo y benciloxi. Con preferencia, el componente de aluminio se elige del grupo consistente en compuestos de tri(hidrocarbilo C1-4)aluminio. Los componentes de aluminio más preferidos son trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio y mezclas de los mismos.

Dicho tratamiento se efectúa habitualmente por:

- (a) adición a la sílice calcinada de una cantidad suficiente de disolvente para conseguir una suspensión espesa;
- (b) adición del agente a la suspensión espesa en una cantidad de 0,1 a 5 mmoles de agente por gramo de sílice calcinada, con preferencia de 1 a 2,5 mmoles de agente por gramo de sílice calcinada, para formar un soporte tratado;
- (c) lavado del soporte tratado para separar el agente sin reaccionar y formar así un soporte lavado; y
- (d) secado del soporte lavado por calentamiento y/o sometiéndolo a presión reducida.

-21-

En una modalidad del proceso de la invención, una o más olefinas, con preferencia etileno o propileno o combinaciones de las mismas, se prepolimerizan en presencia del catalizador o sistema catalítico de la invención antes de la polimerización principal. La prepolimerización puede ser efectuada discontinua o continuamente en fase gaseosa, en fase de solución o en fase de suspensión, incluyendo el uso de presiones elevadas. La prepolimerización puede tener lugar con cualquier monómero de alfa-olefina o combinaciones de los mismos y/o en presencia de cualquier agente controlador del peso molecular, tal como hidrógeno. Respecto a los detalles de la prepolimerización véase las Patentes US Nos. 4.923.833, 5.283.278, y 4.921.825 y EP-B-0 279 863 todas ellas incorporadas aquí solo con fines de referencia.

En otra modalidad de la invención, el sistema catalítico soportado de la invención incluye un agente antiestático, por ejemplo, aquellos descritos en la Patente US 5.238.278, la cual se incorpora aquí solo con fines de referencia. Ejemplos no limitativos de agentes antiestáticos incluyen alcoholes, tioles, silanoles, dioles, ésteres, cetonas, aldehídos, ácidos, aminas y éteres. Se prefieren las aminas terciarias, las aminas etoxiladas y los compuestos de poliéter. El agente antiestático se puede añadir en cualquier etapa de la formación del sistema catalítico soportado de la invención.

En otra modalidad de la invención, el sistema catalítico soportado de la invención incluye una cera de poliolefina o un agente aportador de viscosidad y similares.

Los siguientes ejemplos no limitativos ilustran la presente invención.

Ejemplos

Preparación de sílice tratada con TEA

Una muestra de 450 Kg de sílice 948 (suministrada por Grace-Davison) fue fluidificada en nitrógeno y calentada a 250°C durante 5 horas. Se añadió una muestra de 63,5 Kg a un recipiente de 750 litros bajo nitrógeno y se añadieron entonces 150 litros de hexano seco libre de oxígeno para formar una suspensión espesa. Se añadió STADIS a una concentración de 150 ppmp/Kg sílice. A continuación, se añadieron, durante 30 minutos, 61,6 Kg de una solución 1,21 M de trietilaluminio en hexano, con enfriamiento para mantener la temperatura de la suspensión en $30 \pm 2^\circ\text{C}$. Terminada la adición, la mezcla se agitó durante 30 minutos más y el disolvente libre se separó por filtración. Se introdujeron otros 217 litros de hexano, se agitó la mezcla durante 10 minutos y luego el disolvente se separó de nuevo por filtración. Este proceso se repitió hasta que la cantidad residual de aluminio en el disolvente de lavado fuese inferior a 0,5 mmol de aluminio/litro de disolvente (aproximadamente cuatro lavados en total). La sílice tratada se volvió a enlechar en 217 litros de hexano, se introdujo STADIS en una concentración de 150 ppmp/Kg de sílice tratada y la suspensión espesa o lechada fue transferida a un secador rotativo horizontal de 800 litros. La sílice tratada se secó bajo vacío (alrededor de 10 torr) a una temperatura máxima de 60°C hasta que la cantidad de disolvente residual fue inferior a 1% en peso.

Preparación del catalizador

En un reactor Pfaudler de 180 litros se añadieron, bajo nitrógeno, 25,9 Kg de una solución al 10% en peso de tris(pentafluorfenil) (4-hidroxifenil)borato de bis(alquilo de sebo hidrogenado)metilamonio, preparado en la forma descrita en PCT 98/27119. A la solución agitada se añadieron 25,8 Kg de tolueno seco libre de oxígeno para llevar la concentración de la solución a 0,04 M. Después de 10 minutos, se añadieron 2,1 Kg de una solución en tolueno de trietilaluminio (1,01 M). La solución se mezcló durante 30 minutos mientras mantenía una temperatura de $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

La solución se introdujo entonces en el secador rotativo por vía de toberas atomizadoras con agitación rápida de la sílice tratada. Terminada la adición, el material impregnado se dejó mezclar durante 30 minutos. En este momento, el disolvente fue separado bajo vacío (alrededor de 10 torr) a una

temperatura máxima de 40°C. Los sólidos se secaron hasta un contenido máximo en disolvente residual de $\leq 0,2\%$ en peso.

Con mezcla constante de la sílice modificada, se introdujeron en el secador rotativo, por vía de toberas atomizadoras, 9,85 Kg de una solución al 8,32% en peso de (t-butilamido) (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio (II) η 4-3-metil-1,3-pentadieno (preparado en la forma descrita en US 5.470.993, ejemplo 17) en heptano. Terminada la adición, el sólido seco se agitó durante una hora más. En este momento, los sólidos se secaron hasta un contenido en disolvente residual de $\leq 0,2\%$ en peso. Se recuperó un total de 74,7 Kg de catalizador acabado.

Ejemplo 1

El proceso se lleva a cabo en un reactor de polimerización en fase gaseosa y de lecho fluidificado consistente en un cilindro vertical de 0,74 metros de diámetro y 7 metros de altura y coronado por una cámara reductora de la velocidad. En su parte inferior, el reactor está equipado con una rejilla de fluidificación y con una línea externa para reciclar el gas, conectando la parte superior de la cámara reductora de velocidad con la parte inferior del reactor, situada por debajo de la rejilla de fluidificación. La línea de reciclo de gas está equipada con un compresor y con un medio de transferencia de calor. En la línea de reciclo de gas desembocan, en particular, las líneas de alimentación de etileno, 1-hexeno, hidrógeno y nitrógeno que representan los principales constituyentes de la mezcla de reacción gaseosa que pasa a través del lecho fluidificado.

Por encima de la rejilla de fluidificación, el reactor contiene un lecho fluidificado consistente en un polvo de polietileno lineal de baja densidad. La mezcla de reacción gaseosa, que contiene etileno, 1-hexeno, hidrógeno y nitrógeno pasa a través del lecho fluidificado a una presión de 2 MPa y a 75°C, con una velocidad de fluidificación ascendente de 0,36 m/s.

Como aditivo auxiliar para el proceso se emplea STADIS 425. Este se diluye en pentano en una relación de 15 g de STADIS 425 por litro de pentano.

El reactor de lecho fluidificado es pre-cargado introduciendo directamente STADIS 425 en el lecho en una cantidad igual a 50 ppm de STADIS 425 versus el peso total del lecho, cuya altura inicial es de 3 metros.

La introducción del catalizador (preparado como anteriormente) en el reactor se inicia justo después de dicho procedimiento de pre-carga.

Simultáneamente, se introduce directamente STADIS 425 (en la misma dilución que anteriormente) en el reactor de lecho fluidificado en una cantidad igual a 50 ppm de STADIS 425 versus la introducción total de olefina.

La polimerización se inicia uniformemente con una presión de etileno de 6 bares. Se aumenta entonces la altura del lecho a 5 m. En esta etapa, se toma una muestra S1 de polímero del reactor. Se aumenta luego la presión de etileno en paralelo con la tasa de producción a 8 bares, luego a 10 bares y a valores superiores. Bajo estas condiciones, se obtiene con éxito un polietileno lineal de baja densidad con una densidad de 0,918, un índice de fusión de 1,2 g/10 min. bajo una carga de 2,16 kg a 190°C, a una tasa de producción de 110 kg/h. y con una productividad del catalizador de 3000 g de polímero por gramo de catalizador sin perturbación alguna.

Al término del experimento, el reactor se abre, se inspecciona y se encuentra que no existe indicación alguna de formación de suciedad, es decir, la pared del reactor (la sección cilíndrica así como el bulbo) se encontraba perfectamente limpia.

Ejemplo comparativo 1.

-23-

Se lleva a cabo el proceso exactamente en el mismo reactor que en el ejemplo 1 bajo las mismas condiciones operativas que aquellas reinantes en el ejemplo 1 (composición de la fase gaseosa, presión, temperatura, catalizador, etc), excepto que no se utiliza aditivo auxiliar para el proceso.

La polimerización se inicia de nuevo con una presión de etileno de 6 bares. La altura del lecho se aumenta entonces a 5 m. En esta etapa, se toma del reactor una muestra SCI de polímero. Se aumenta entonces la presión de etileno a 8 bares en paralelo con la tasa de producción.

Bajo estas condiciones, se obtiene un polietileno lineal de baja densidad con una densidad de 0,918 y un índice de fusión de 1,2 g/10 min. bajo una carga de 2,16 kg a 190°C, con una tasa de producción de 100 kg/h. y con una productividad del catalizador limitada a 2.000 g de polímero por gramo de catalizador.

La operación de la reacción se caracteriza por importantes perturbaciones, tal como fluctuaciones en la temperatura del lecho y producción de aglomerados poliméricos.

Al término del experimento, el reactor fue abierto/inspeccionado y se encontró una indicación clara de formación de suciedad, es decir, la pared del reactor se había ensuciado con polvo de polímero, se había acumulado una cantidad importante de finos en el bulbo y sobre la rejilla se encontraron algunos aglomerados grandes.

Una de las principales ventajas obtenidas en el transcurso del uso del aditivo auxiliar para el proceso según la presente invención reside en la posibilidad de aumentar la presión de etileno a niveles jamás alcanzados sin el uso del aditivo auxiliar para el proceso y todo ello sin encontrar problemas en el proceso. Esto representa la posibilidad de conseguir productividades del catalizador superiores a las alcanzadas en el pasado, tal y como queda reflejado en los ejemplos anteriores.

En el transcurso del análisis de los resultados obtenidos después de repetir con éxito los ejemplos anteriores, la Entidad solicitante ha encontrado también de manera sorprendente que el proceso de su invención muestra una respuesta al hidrógeno mucho más baja cuando se emplea el aditivo auxiliar para el proceso. Este hecho se puede traducir directamente en una ventaja importante para el proceso de la presente invención, es decir, ahora es posible operar el reactor a concentraciones de hidrógeno más elevadas, haciendo con ello que el control del reactor sea más sencillo y fiable. En realidad, cuando se repitieron los ejemplos anteriores, la Entidad solicitante comprobó que podría operarse el proceso de la invención a una mayor concentración de hidrógeno y con un control del proceso fiable. Esto quedó reflejado, por ejemplo, por los valores del índice de fusión instantáneo del LLDPE para el ejemplo 1 anterior y para el ejemplo comparativo 1. En el ejemplo 1, estos valores instantáneos fluctuaron alrededor del valor de 1,2 entre valores del índice de fusión comprendidos entre 1,05 y 1,35; en el ejemplo comparativo 1, estos valores instantáneos fluctuaron alrededor del valor de 1,2 a valores de índice de fusión de 0,5 a 1,9. Ello representa otra demostración de las ventajas conseguidas mediante el uso del proceso según la presente invención.

Análisis de las muestras de polímero en polvo S1 y SC1

La propiedad de capacidad de compresión de las muestras de polímero ha sido medida con un aparato "Johanson IndicezerTM System" tradicional. Más información sobre dicho aparato y sus principios puede encontrarse en "Bulk Solids Handling" Vol.12, N°2, Mayo 1992, páginas 237-240 y en "Part E: Journal of Process Mechanical engineering", 1996 páginas 1 a 8, cuyo contenido se incorpora aquí solo con fines de referencia.

El valor de la capacidad de compresión (porcentaje) se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$C = (BDI - FDI) * 100 / BDI$$

en donde:

C es la capacidad de compresión (%);

BDI es el índice de densidad en bidón, el cual representa la densidad aparente dentro de un bidón tradicional;

FDI es el índice de densidad en alimentación, el cual representa la densidad aparente en la salida de una tolva tradicional (silo de 3 m de diámetro; abertura del cono 30 cm; semiángulo del cono 20°).

Todas las mediciones han sido efectuadas a una temperatura de 55°C a objeto de reflejar mejor las condiciones operativas del proceso.

Los valores de capacidad de compresión de las muestras de polímero en polvo son:

C=8,08 para SI lo cual es indicativo de una capacidad de flujo muy buena;

C=13,09 para SCI lo cual es indicativo de una capacidad de flujo pobre.

REIVINDICACIONES

1.- Proceso para la (co)polimerización continua en fase gaseosa de olefinas en un reactor de lecho fluidificado utilizando un catalizador de metaloceno y en presencia de un aditivo auxiliar para el proceso, caracterizado porque el aditivo comprende al menos uno de los componentes seleccionados entre:

- (1) un copolímero de polisulfona;
- (2) una poliamina polimérica; y
- (3) un ácido sulfónico soluble en aceite.

2.- Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque el aditivo auxiliar para el proceso se añade directamente a la zona de polimerización.

3.- Proceso según la reivindicación 2, caracterizado porque el aditivo auxiliar para el proceso se añade directamente a la zona de reacción de polimerización del lecho fluidificado.

4.- Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el aditivo auxiliar para el proceso no se añade en mezcla con el catalizador o con el cocatalizador.

5.- Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la adición del aditivo auxiliar para el proceso es continua.

6.- Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el aditivo auxiliar para el proceso comprende al menos dos componentes seleccionados entre los componentes (1), (2) y (3) anteriores.

7.- Proceso según la reivindicación 6, caracterizado porque el aditivo auxiliar para el proceso comprende una mezcla de (1), (2) y (3).

8.- Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el aditivo auxiliar para el proceso comprende alrededor de 5-70% en peso de copolímero de polisulfona, 5-70% en peso de poliamina polimérica y 5-70% en peso de ácido sulfónico soluble en aceite.

9.- Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el aditivo auxiliar para el proceso representa de alrededor de 0,3 a 70, con preferencia de alrededor de 0,9 a 35 partes en peso por millón de partes en peso de la olefina total introducida en el reactor.

10.- Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el reactor se carga previamente con dicho aditivo auxiliar para el proceso antes de introducir el catalizador de metaloceno en el reactor.

11.- Proceso según la reivindicación 10, caracterizado porque la carga previa se efectúa exclusivamente en el polímero en nucleación del lecho.

12.- Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el aditivo auxiliar para el proceso se elige entre STADIS 450 y STADIS 425.

13.- Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la única olefina o la olefina principal es etileno o propileno y el comonomero opcional se elige entre but-1-eno, pent-1-eno, hex-1-eno, 4-metilpent-1-eno y oct-1-eno.

14.- Proceso según la reivindicación 13, caracterizado porque la olefina principal es etileno y el comonomero opcional se elige entre but-1-eno, hex-1-eno o 4-metilpent-1-eno.

15.- (Co)polímero de etileno obtenible mediante el proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

RESUMEN

La presente invención se relaciona con un proceso para la (co)polimerización en fase gaseosa de olefinas en un reactor de lecho fluidificado utilizando un catalizador de metaloceno, cuyo proceso se caracteriza porque la polimerización se lleva a cabo en presencia de un aditivo auxiliar para el proceso.



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

REQUISITOS MINIMOS PARA AI

Radicacion : 00032798 00000000

Folios: 31

Fecha (AMD): 2000-05-08 15:48:18

Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

PATENTE DE INVENCION ☒

MODELO DE UTILIDAD ☐

- ☒ Nombre e identificación del Solicitante ☐
- ☒ Nombre e identificación del Inventor ☐
- ☒ Título o nombre de la Invención ☐
- ☒ Descripción ☐
- ☒ Reivindicaciones ☐
- ☒ Resumen ☐
- ☒ Comprobante de Pago ☐

COMPLETA ☒

INCOMPLETA ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

- Nombre e identificación del peticionario ☐
- Nombre e identificación del inventor o diseñador ☐
- Indicación del género de productos para los cuales debe utilizarse ☐
- Representación gráfica ☐
- Comprobante de pago ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

Firma Responsable

Fecha: _____

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5 y 10
Conmutador: 334 12 21-2-3-4
Fax: 281 31 25 e-mail: info@sic.gov.co
Santa Fe de Bogotá D.C. - Colombia

INFORME DE PROTOCOLO

Expediente 2000-32798.

Fecha: 10 de mayo del 2000.

Se certifica que:

Desde fecha 23 de enero de 1996,
del folio 86.243 al folio 86.250 del
libro de Protocolo No 297, obra el poder
No 16.736 conferido por BP CHEMICALS
LIMITED

domiciliado(a) en Londres - Inglaterra

al doctor DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN,
CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ

Representante en Santafé de Bogotá D.C. Los
mismos

Facultad para desistir si.

Revisado PR.

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

PRIMER EXAMEN DE FORMA

430
2000-05-10

EXPEDIENTE 2000-32798

Practicado el examen jurídico de acuerdo con lo establecido en el art. 21 de la Decisión 344 se determinó que esta solicitud de **Patente de Invención**:

- | | | |
|--|--|---|
| SI ☒ | NO ☐ | NO APLICABLE ☐ Presentó los poderes necesarios en forma correcta (Decisión 344, art. 14-a). |
| SI ☒ | NO ☐ | NO APLICABLE ☐ Acreditó, en forma correcta, la existencia y representación de la persona jurídica solicitante (art. 14-c de la Decisión 344; literal g) del art. 4 del Decreto 117/94). |
| SI ☒ | NO ☐ | NO APLICABLE ☐ Presentó, en forma correcta, el comprobante de pago por la tasa de presentación establecida (art. 13-f de la Decisión 344 y el Decreto 298 del 17 de febrero de 1999). |
| SI ☒ | NO ☐ | EXTEMPORANEAMENTE ☐ Reivindicó prioridad, dentro del plazo y de acuerdo con lo previsto en el Artículo 4 del Convenio de Paris. |
| SI ☐ | NO ☒ | NO APLICABLE ☐ Presentó copia, certificada su conformidad por la Administración que recibió la solicitud de la cual reivindica prioridad, al momento de radicar la solicitud nacional. |
| SI ☐ | NO ☒ | NO APLICABLE ☐ Presentó la traducción del capítulo reivindicatorio de la solicitud de la cual se reivindica prioridad (Art. 4, D-3 Convenio de Paris; Concepto: 5 de enero de 1999 S.I.C.). |
| SI ☐ | NO ☒ | CUMPLE LOS REQUISITOS JURIDICOS |

OBSERVACIONES JURÍDICAS CONVENIO DE PARIS: Deberá presentar copia certificada su conformidad por la Administración que recibió la solicitud de la cual reivindica prioridad, en cualquier momento dentro del plazo de tres (3) meses, contados a partir de la fecha de depósito de la solicitud posterior. La omisión de esta formalidad implicará la pérdida del derecho de prioridad.

En consecuencia, se conceptúa que esta solicitud:

- | | | |
|-----------------------------|--|--|
| SI ☐ | NO ☒ | Se ajusta a los aspectos FORMALES indicados en la Decisión 344 y por tanto, |
| SI ☐ | NO ☒ | Se recomienda PUBLICAR el extracto correspondiente. |

Santafé de Bogotá, D.C., 10 de Mayo del 2000

EXAMINADOR JURIDICO.

32

430
2000-08-14

PRIMER EXAMEN DE FORMA

RADICACIÓN N°

00-32798

CONCEPTO TÉCNICO N°

1359

Clasificación Internacional de Patentes: C 08 F 4/42.

Practicado el examen de acuerdo a lo establecido en el Art. 21 de la Decisión 344 se determinó que esta solicitud de **Patente de Invención**:

- SI ☒ NO ☐ Contiene la identificación correcta del inventor (Art.8, Art.13-a).
- SI ☒ NO ☐ Contiene la identificación correcta del solicitante (Artículo 13-a).
- SI ☒ NO ☐ Contiene el resumen con el objeto y finalidad de la invención en forma correcta (Art.13-e).
- SI ☐ NO ☒ Contiene el título o nombre de la invención en forma correcta (Art.13b).
- SI ☐ NO ☒ Contiene la descripción clara y completa de la invención (Art.13-c).
- SI ☐ NO ☐ Contiene los dibujos correctos (Art.14-c junto con el literal d) del Art. 4 del Dto. 117 del 94).
- SI ☒ NO ☐ Contiene las unidades de medida en el sistema exigido (Art.14-c junto con el Decreto 3464 del 26 de diciembre de 1980).
- SI ☐ NO ☒ Contiene una o más reivindicaciones, en forma correcta, que precisen la materia para la cual se solicita la protección mediante la patente (Art.13-d).
- SI ☐ NO ☒ Contiene el extracto de acuerdo con el literal c) del artículo 4 del Dto. 117 /94.
- SI ☐ NO ☐ Contiene el arte final del dibujo característico de acuerdo con el literal c) del artículo 4 y el artículo 27 del Dto. 117 /94.
- SI ☐ NO ☒ Contiene la tarjeta del Archivo Temático [formato P-104] en forma correcta (Art.14-c junto con el literal b) del artículo 4 del Dto. 117 /94).
- SI ☐ NO ☒ Contiene la tarjeta del Archivo de Propietarios [formato P-105] en forma correcta (Art.14-c junto con el literal b) del artículo 4 del Dto. 117 /94).

SI ☐ NO ☒ **CUMPLE LOS REQUISITOS TÉCNICOS**

OBSERVACIONES Y OTROS: SI ☒ NO ☐ ver hoja(s) anexa(s)

Santa Fe de Bogotá, D. C., 14 de agosto de 2000 .
1

EXAMINADOR TÉCNICO
202003

392
2000-08-14

1^{er} EXAMEN DE FORMA

RADICACIÓN N° 00-32798

CONCEPTO TÉCNICO N° 1359

C 08 F 4/42

Las siguientes son observaciones que se desprenden del primer examen de forma:

1. Capítulo reivindicatorio.

1.1. El solicitante quiere que le sea protegido un proceso pero no muestra las etapas que lo conforman y solamente muestra condiciones del mismo y los componentes de la reacción. Un método o proceso es una secuencia lógica de etapas que busca llegar a un fin. Ahora bien, tal como lo manifiesta el solicitante en el folio 4 los procesos ya son conocidos. De acuerdo a lo que se ve en el documento se interpretaría que el solicitante desea proteger una nueva composición, por lo que las reivindicaciones debían enfocarse hacia la nueva composición catalizadora.

1.2. El solicitante en la reivindicación 12 no define claramente el compuesto que busca ser protegido. Los compuestos deben nombrarse según su nombre químico internacional y no por su nombre comercial, dado que por la universalidad de las patentes implica la universalidad en su nombre común. Además, las reivindicaciones por sí solas deben ser lo suficientemente claras y precisas.

Debe anexarse nuevo capítulo reivindicatorio completo y con las correcciones pedidas.

2. El título de la invención debe contener todo lo que el solicitante quiere que le sea protegido de acuerdo a lo establecido en el capítulo reivindicatorio. Modificar todos los sitios que contengan el título tales como tarjetas, extracto, etc.

3. Anexar extracto para publicación, tarjeta de propietarios y tarjeta de archivo temático diligenciados de forma completa con las correcciones aquí pedidas.

4. Descripción

4.1. Las fórmulas químicas suministradas por el solicitante son totalmente irreconocibles, en especial los folios 13, 14 y 15.

Examinador técnico de Patentes
202003
14 de agosto de 2000

430
2000-08-24

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

EXPEDIENTE 2000-32798

AUTO 1442

DISPONE

ARTICULO PRIMERO: Reconocer personería a la Doctora DILIA MARIA RODRIGUEZ DIALEMAN como apoderada de la Sociedad solicitante, en los términos y para los efectos del poder conferido.

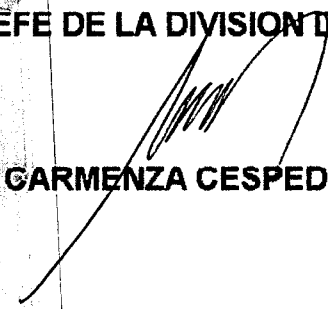
ARTICULO SEGUNDO: Conforme lo establece el artículo 22 de la Decisión 344 de la Comisión del Acuerdo de Cartagena, requiérsele al solicitante, para que dentro del plazo de treinta (30) días hábiles siguientes a la fecha de notificación del auto, presente respuesta a las observaciones o complemente los antecedentes señalados en el examen de forma.

ARTICULO TERCERO: Notificar por estado el presente auto, advirtiéndole que contra el no precede recurso alguno en la vía gubernativa.

NOTIFIQUESE Y CUMPLASE

Dado en Santafé de Bogotá D.C., a los 22 AGO 2000

EL JEFE DE LA DIVISION DE NUEVAS CREACIONES,


ALIX GARMENZA CESPEDES DE VERGEL

NOTIFICADO POR ESTADO

Santafé de Bogotá D.C., 24 AGO. 2000 notificado por anotación en estado de esta misma fecha.

VENCIMIENTO NOTIFICACION ESTADO

SOLICITO PRORROGA TERMINO SI ☐ NO ☐

VENCIMIENTO TERMINO PRORROGA